



JC872 U.S. PTO  
09/882596  
06/15/01

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 100 48 721.1

**Anmeldetag:** 29. September 2000

**Anmelder/Inhaber:** Mitsubishi Polyester Film GmbH, Wiesbaden/DE

**Bezeichnung:** Transparente, hydrolysebeständige, orientierte Folie aus einem kristallisierbaren Thermoplasten, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

**IPC:** B 32 B, C 08 J, C 08 K

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 29. März 2001  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

**Jerofsky**

Transparente, hydrolysebeständige, orientierte Folie aus einem kristallisierbaren Thermoplasten, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5 Die Erfindung betrifft eine transparente, hydrolysebeständige, orientierte Folie aus einem Thermoplasten, deren Dicke im Bereich von 1 µm bis 350 µm liegt. Die Folie enthält eine Kombination aus mindestens zwei Hydrolysestabilisatoren und zeichnet sich durch sehr gute optische und mechanische Eigenschaften sowie durch eine gute Verstreckbarkeit und eine wirtschaftliche Herstellung aus. Daneben zeigt die Folie eine hervorragende Hydrolysestabilität im Klimatest (1000 h bei 85°C und 95% relativer  
10 Feuchte). Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie und ihre Verwendung.

15 Transparente Folie aus kristallisierbaren Thermoplasten mit einer Dicke zwischen 1 µm und 350 µm sind hinreichend bekannt. Diese Folien besitzen eine unzureichende Hydrolysestabilität im Klimatest, so dass sich weder die Folien noch die daraus hergestellten Artikel für Anwendungen eignen, für die eine hohe Hydrolysebeständigkeit gefordert ist. Diese Folien werden bei den Belastungen im Klimatest zerstört, d. h. die mechanischen Eigenschaften gehen aufgrund von  
20 Versprödung stark zurück, so dass die Folie unbrauchbar ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine transparente, hydrolysebeständige, orientierte Folie mit einer Dicke von 1 – 350 µm bereitzustellen, die neben einer wirtschaftlichen Herstellung, einer guten Verstreckbarkeit, guten mechanischen sowie  
25 optischen Eigenschaften insbesondere eine hervorragende Hydrolysestabilität im Klimatest aufweist und bei Temperaturbelastung nicht versprödet.

Eine gute Hydrolysebeständigkeit bedeutet, dass die Folie im Klimatest (Feuchte-Langtest) nach 1000 Stunden bei 85°C und 95% relativer Luftfeuchte im Autoklaven Reißfestigkeiten von >100 N/15mm in Längs- und Querrichtung aufweist.

Zu den guten optischen Eigenschaften zählt beispielsweise eine hohe Lichttransmission ( $> 80\%$ ), ein hoher Oberflächenglanz ( $> 100$ ), eine niedrige Trübung ( $< 30\%$ ) sowie eine niedrige Gelbzahl ( $YID < 10$ ).

- 5 Zu den guten mechanischen Eigenschaften zählt unter anderem eine hoher E-Modul ( $E_{MD} > 3200 \text{ N/mm}^2$ ;  $E_{TD} > 3500 \text{ N/mm}^2$ ) sowie gute Reißfestigkeitswerte (in MD  $> 100 \text{ N/mm}^2$ ; in TD  $> 130 \text{ N/mm}^2$ ).

15 Zu der guten Verstretchbarkeit zählt, dass sich die Folie bei ihrer Herstellung sowohl in Längs- als auch in Querrichtung hervorragend und ohne Abrisse orientieren läßt.

15 Zu der wirtschaftlichen Herstellung zählt, dass die Rohstoffe bzw. die Rohstoffkomponenten, die zur Herstellung der Folie benötigt werden, mit handelsüblichen Industrietrocknern, wie Vakuumtrockner, Wirbelschichttrockner, Fließbettrockner oder Festbettrockner (Schachttrockner), getrocknet werden können. Wesentlich ist, dass die Rohstoffe nicht verkleben und nicht thermisch abgebaut werden.

20 Keine Versprödungen bei Temperaturbelastung bedeutet, dass die Folie nach 1000 Stunden Tempervorgang bei  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  in einem Umluftofen keine Versprödung und keine schlechten mechanischen Eigenschaften aufweist.

25 Gelöst wird die Aufgabe durch Bereitstellung einer transparenten, biaxial orientierten, vorzugsweise 1 bis  $350 \text{ } \mu\text{m}$  dicken Folie, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält und die sich durch eine gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Hydrolysebeständigkeit auszeichnet. Zur Erzielung der gewünschten Hydrolysestabilität enthält die Folie eine Kombination von mindestens zwei Hydrolysestabilisatoren.

30 Die erfindungsgemäße transparente Folie enthält als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten.

Erfindungsgemäß versteht man unter kristallisierbaren Thermoplasten kristallisierbare Homopolymere, kristallisierbare Copolymere, kristallisierbare Compounds (Mischungen), kristallisierbares Rezyklat und andere Variationen von kristallisierbaren Thermoplasten.

5

Geeignete kristallisierbare bzw. teilkristalline Thermoplasten sind beispielsweise Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyethylnaphthalat, wobei Polyethylenterephthalat bevorzugt ist.

10 Die Standardviskosität SV (DCE) des Polyethylenterephthalates, gemessen in Dichloressigsäure nach DIN 53728, liegt zwischen 600 und 1000, vorzugsweise zwischen 700 und 900.

15 Die erfindungsgemäßen Folien enthalten eine Kombination aus mindestens zwei verschiedenen Hydrolysestabilisatoren. Diese werden beliebig ausgewählt aus der Gruppe der phenolischen Stabilisatoren, Carbodiimiden und Oxazolinen. Zu den phenolischen Stabilisatoren zählen insbesondere sterisch gehinderte Phenole, Thio-bisphenole, Alkylden-bisphenole, Alkyl-phenole, Hydroxybenzyl-Verbindungen, Acyl-amino-phenole und Hydroxyphenylpropionate (entsprechende Verbindungen sind  
20 beispielsweise beschrieben in 'Kunststoffadditive', 2. Ausgabe, Gächter Müller, Carl Hanser-Verlag). Zu den Carbodiimiden zählen insbesondere polymere Carbodiimide, wobei die aromatischen Polycarbodiimide bevorzugt sind. Die Hydrolysestabilisatoren werden jeweils in Mengen von 0,05 bis 3,0 Gew.-% eingesetzt.

25 Die Gesamtkonzentration an Hydrolysestabilisatoren liegt zwischen 0,1 Gew.-% und 16 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 - 14,0 Gew.-%.

Phenolische Stabilisatoren werden in einer Menge von 0,05 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 3 Gew.-% eingesetzt, wobei Stabilisatoren mit einer Molmasse  
30 von mehr als 500 g/mol bevorzugt sind. Besonders bevorzugte phenolische Hydrolysestabilisatoren sind Mischungen aus Irganox<sup>®</sup> 1010 und Irgafos<sup>®</sup> 168 (Ciba

Geigy, Basel, Schweiz), wobei das Mischungsverhältnis zwischen 10:90 und 90:10 (Massenverhältnis) liegt.

Die aromatischen polymeren Carbodiimide werden vorzugsweise in Konzentrationsbereichen zwischen 0,2 Gew.-% und 10 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,3 Gew.-% und 8 Gew.-% eingesetzt. Besonders bevorzugt sind aromatische Polycarbodiimide mit Molekulargewichten von >3000 g/mol und einem Schmelzbereich von 60°C bis 110°C, wobei die Stabaxol® P Typen der Firma Rhein-Chemie bevorzugt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Folie gemäß der Erfindung 0,2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Stabaxol® P und 0,1 Gew.-% bis 6 Gew.-% Irganox® B561 (ein Blend aus 80 Gew.-% Irgafos® 168 und 20 Gew.-% Irganox® 1010) oder 0,1 Gew.-% bis 6 Gew.-% Irganox® B225 (ein Blend aus 50 Gew.-% Irgafos® 168 und 50 Gew.-% Irganox® 1010).

Die erfindungsgemäße Polyethylenterephthalat-Folie kann sowohl einschichtig als auch mehrschichtig sein. In der mehrschichtigen Ausführungsform ist die Folie aus mindestes einer Kernschicht und mindestens einer Deckschicht aufgebaut, wobei insbesondere ein dreischichtiger A-B-A oder A-B-C Aufbau bevorzugt ist. Für diese Ausführungsform ist es wesentlich, dass das Polyethylenterephthalat der Kernschicht eine ähnliche Standardviskosität besitzt, wie das Polyethylenterephthalat der Deckschicht(en), die an die Kernschicht angrenzt (angrenzen).

In einer besonderen Ausführungsform können die Deckschichten der mehrschichtigen Folie auch aus einem Polyethylennaphthalat Homopolymeren oder aus Polyethylenterephthalat-Polyethylennaphthalat Copolymeren oder einem Compound bestehen. In dieser Ausführungsform haben die Thermoplaste der Deckschichten ebenfalls ähnliche Standardviskositäten wie das Polyethylenterephthalat der Kernschicht.

In der mehrschichtigen Ausführungsform sind die Hydrolysestabilisatoren vorzugsweise in der Basisschicht enthalten. Jedoch können nach Bedarf auch die Deckschichten mit Hydrolysestabilisatoren, in den für die Monofolie angegebenen Konzentrationen ausgerüstet sein. Anders als in der einschichtigen Ausführungsform bezieht sich hier die Konzentration der Stabilisatoren auf das Gewicht der ausgerüsteten Schicht.

Die Folie kann auch mindestens einseitig mit einer kratzfesten Beschichtung, mit einem Copolyester oder mit einem Haftvermittler versehen sein.

Messungen ergaben, dass die Folie gemäß der Erfindung den Klimatest der Automobilindustrie (1000 Stunden bei 85°C und 95% relativer Luftfeuchte) besteht, d.h. die Reißfestigkeit liegt nach diesem Klimatest bei >100 N/15mm. Darüber hinaus ergaben Messungen, dass die erfindungsgemäße Folie bei Temperaturbelastungen von 130°C über einen Zeitraum von 1000 Stunden nicht versprödet.

Der Oberflächenglanz, gemessen nach DIN 67530 (Meßwinkel 20°) ist größer als 100, vorzugsweise größer als 120, die Lichttransmission L, gemessen nach ASTM D 1003, beträgt mehr als 80%, vorzugsweise mehr als 82% und die Trübung der Folie, gemessen nach ASTM D 1003, beträgt weniger als 30%, vorzugsweise weniger als 25%, welches für die erzielte Hydrolysestabilität überraschend gut ist.

Desweiteren ist die erfindungsgemäße Folie ohne Umweltbelastung und ohne Verlust der mechanischen Eigenschaften problemlos rezyklierbar.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Folie kann beispielsweise nach dem Extrusionsverfahren in einer Extrusionsstraße erfolgen.

Erfindungsgemäß werden die Hydrolysestabilisatoren über die Masterbatch-Technologie zugegeben. Der bzw. die Hydrolysestabilisatoren werden in einem Trägermaterial voll dispergiert. Als Trägermaterial kommen der Thermoplast selbst,

wie z. B. das Polyethylenterephthalat oder auch andere Polymere, die mit dem Thermoplasten verträglich sind, in Frage.

5 Bevorzugt bei der Masterbatch-Technologie ist, dass die Korngröße und das Schüttgewicht der Masterbatche ähnlich der Korngröße und dem Schüttgewicht des Thermoplasten ist, so dass eine homogene Verteilung und damit homogene Eigenschaften erreicht werden.

10 Die Polyesterfolien können nach bekannten Verfahren aus einem Polyesterrohstoff mit ggf. weiteren Rohstoffen, den Hydrolysestabilisatoren und/oder weiteren üblichen Additiven in üblicher Menge von 0,1 bis max. 30 Gew.-% sowohl als Monofolie als auch als mehrschichtige, ggf. koextrudierte Folien mit gleichen oder unterschiedlich ausgebildeten Oberflächen hergestellt werden, wobei eine Oberfläche beispielsweise  
15 Schichten Partikel enthält und die andere Oberfläche keine Partikel enthält oder alle Schichten Partikel enthalten. Ebenso können eine oder beide Oberflächen der Folie nach bekannten Verfahren mit einer üblichen funktionalen Beschichtung versehen werden.

20 Erfindungswesentlich ist, dass die Masterbatche, welche die Hydrolysestabilisatoren enthalten, vorkristallisiert bzw. vorgetrocknet werden. Diese Vortrocknung beinhaltet ein gradielles Erhitzen der Masterbatche unter reduziertem Druck ( 20 bis 80 mbar, vorzugsweise 30 bis 60 mbar, insbesondere 40 bis 50 mbar ) und unter Rühren und gegebenenfalls ein Nachtrocknen bei konstanter, erhöhter Temperatur ebenfalls unter reduziertem Druck. Die Masterbatche werden vorzugsweise bei Raumtemperatur aus  
25 einem Dosierbehälter in der gewünschten Abmischung zusammen mit den Polymeren der Basis- und/oder Deckschichten und ggf. anderen Rohstoffkomponenten chargenweise in einem Vakuumtrockner, der im Laufe der Trocken- bzw. Verweilzeit ein Temperaturspektrum von 10 °C bis 160°C, vorzugsweise 20°C bis 150°C, insbesondere 30°C bis 130°C durchläuft, gefüllt. Während der ca. 6-stündigen,  
30 vorzugsweise 5-stündigen, insbesondere 4-stündigen Verweilzeit wird die Rohstoffmischung mit 10 bis 70 Upm, vorzugsweise 15 bis 65 Upm, insbesondere 20

bis 60 Upm gerührt. Das so vorkristallisierte bzw. vorgetrocknete Rohstoffgemisch wird in einem nachgeschalteten ebenfalls evakuierten Behälter bei 90° bis 180 °C, vorzugsweise 100°C bis 170°C, insbesondere 110°C bis 160°C für 2 bis 8 Stunden, vorzugsweise 3 bis 7 Stunden, insbesondere 4 bis 6 Stunden nachgetrocknet.

5

Bei dem bevorzugtem Extrusionsverfahren zur Herstellung der Folie wird das aufgeschmolzene Polymermaterial mit den Additiven durch eine Schlitzdüse extrudiert und als weitgehend amorphe Vorfolie auf einer Kühlwalze abgeschreckt. Diese Folie wird anschließend erneut erhitzt und in Längs- und Querrichtung bzw. in Quer- und Längsrichtung bzw. in Längs-, in Quer- und nochmals und Längsrichtung und/oder Querrichtung gestreckt. Die Strecktemperaturen liegen im allgemeinen bei  $T_G + 10\text{ °C}$  bis  $T_G + 60\text{ °C}$  ( $T_G$  = Glastemperatur), das Streckverhältnis der Längsstreckung liegt üblicherweise bei 2 bis 6, insbesondere bei 3 bis 4,5, das der Querstreckung liegt bei 2 bis 5, insbesondere bei 3 bis 4,5 und das der ggf. durchgeführten zweiten Längs- und Querstreckung liegt bei 1,1 bis 5. Die erste Längsstreckung kann ggf. gleichzeitig mit der Querstreckung (Simultanstreckung) durchgeführt werden. Anschließend folgt die Thermofixierung der Folie bei Ofentemperaturen von 180 bis 260 °C, insbesondere bei 220 bis 250 °C. Anschließend wird die Folie abgekühlt und gewickelt.

10

15

20

Es war mehr als überraschend, dass mittels Masterbatch-Technologie, einer geeigneten Vortrocknung und/oder Vorkristallisation und dem Einsatz von Hydrolysestabilisatoren eine hydrolyse- und hochtemperaturstabile Folie mit dem geforderten Eigenschaftsprofil wirtschaftlich und ohne Verklebung im Trockner herstellbar ist.

25

Sehr überraschend war ebenfalls, dass bei diesem hervorragenden Resultat und der geforderten Hydrolysestabilität der Gelbwert der Folie im Vergleich zu einer nicht ausgerüsteten Folie im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht negativ beeinflusst ist.

30

– Es wurden kaum Ausgasungen, kaum Düsenablagerungen, keine Rahmenausdampfungen beobachtet, wodurch die Folie eine exzellente Optik aufweist und ein ausgezeichnetes Profil und eine hervorragende Planlage hat.



- Die erfindungsgemäße Folie zeichnet sich durch eine hervorragende Streckbarkeit aus, so dass sie verfahrenssicher und stabil auf high speed film lines bis zu Geschwindigkeiten von 420 m/min produktionssicher hergestellt werden kann.

5

Damit ist eine solche Folie auch wirtschaftlich rentabel.

Desweiteren ist sehr überraschend, dass auch das Regenerat wieder einsetzbar ist, ohne den Gelbwert der Folie negativ zu beeinflussen.

10

Durch die überraschende Kombination ausgezeichneter Eigenschaften eignet sich die erfindungsgemäße Folie hervorragend für eine Vielzahl verschiedener Anwendungen, beispielsweise für flexible Leiter in der Automobilindustrie, für Flachkabel, für flexible, gedruckte Schaltungen, für Kondensatoren, für Innenraumverkleidungen, für Messebau und Messeartikel, als Displays, für Schilder, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, Kaschiermedium, für Gewächshäuser, Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen, Anwendungen im Bausektor und Lichtwerbepprofile, Schattenmatten, Elektroanwendungen.

15

20

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Die Messungen der einzelnen Eigenschaften erfolgt dabei gemäß der folgenden Normen bzw. Verfahren:

25

### **Meßmethoden**

Klimatest (Feuchte Langzeittest)

Im Klimatest (Feuchte Langzeittest) wird die Folie 1000 h bei 85°C und 95% relativer Luftfeuchte im Autoklaven gelagert. Nach dieser Lagerung wird die Reißfestigkeit in

30

Längs- und Querrichtung nach ISO 527-1-2 gemessen. Die Reißfestigkeit muß bei >100 N/15mm liegen, um die Anforderungen der Automobilindustrie zu erfüllen.

### **Hochtemperaturfestigkeit**

- 5 Die Hochtemperaturfestigkeit wird gemäß IPC TM 650 2.4.9 nach 1000 h Temperung bei 130°C im Umlufttrockenschrank bestimmt. Nach dieser Temperung muß die Reißfestigkeit nach ISO 527-1-2 bei >100 N/15mm liegen, um die Anforderungen der Automobilindustrie zu erfüllen.

### 10 **Oberflächenglanz**

Der Oberflächenglanz wird bei einem Meßwinkel von 20° nach DIN 67530 gemessen. Hierbei ist die 'Innenseite' die der Abzugswalze zugewandte Seite der Folie und die 'Außenseite' die der Abzugswalze abgewandte Seite der Folie.

### 15 **Lichttransmission**

Unter der Lichttransmission ist das Verhältnis des insgesamt durchgelassenen Lichtes zur einfallenden Lichtmenge zu verstehen.

- 20 Die Lichttransmission wird mit dem Messgerät "® HAZEGARD plus" nach ASTM D 1003 gemessen.

### **Trübung**

- 25 Trübung ist der prozentuale Anteil des durchgelassenen Lichtes, der vom eingestrahnten Lichtbündel im Mittel um mehr als 2,5° abweicht. Die Bildschärfe wird unter einem Winkel kleiner 2,5° ermittelt.

Die Trübung wird mit dem Messgerät "HAZEGARD plus" nach ASTM D 1003 gemessen.

### 30 **Oberflächendefekte**

Die Oberflächendefekte werden visuell bestimmt.

### **Mechanische Eigenschaften**

Der E-Modul und die Reißfestigkeit werden in Längs- und Querrichtung nach ISO 527-1-2 gemessen.

#### 5 **SV (DCE), IV (DVE)**

Die Standardviskosität SV (DCE) wird angelehnt an DIN 53726 in Dichloressigsäure gemessen.

Die intrinsische Viskosität (IV) berechnet sich wie folgt aus der Standardviskosität

10 
$$IV (DCE) = 6,67 \cdot 10^{-4} SV (DCE) + 0,118$$

### **Beispiele**

Die Additive zur Erzielung des Hydrolyseschutzes wurden in Form von verschiedenen Masterbatches zudosiert.

15

Das Masterbatch *MB1* setzt sich aus 6 Gew.-% des phenolischen Hydrolysestabilisators Irganox<sup>®</sup> B561 (ein Blend aus 80 Gew.-% Irgafos<sup>®</sup> 168 und 20 Gew.-% Irganox<sup>®</sup> 1010; Ciba Geigy, Basel, Schweiz). und 94 Gew.-% Polyethylenterephthalat zusammen. Das Masterbatch hat ein Schüttgewicht von 750 kg/m<sup>3</sup> und einen Erweichungspunkt von 69 °C.

20

Das Masterbatch *MB2* setzt sich aus 20 Gew.-% des Carbodiimid Hydrolysestabilisators Stabaxol<sup>®</sup> P (Rhein Chemie, Mannheim, Deutschland) und 80 Gew.-% Polyethylenterephthalat zusammen. Das Masterbatch hat ein Schüttgewicht von 750 kg/m<sup>3</sup> und einen Erweichungspunkt von 71 °C.

25

### **Beispiel 1**

Es wird eine 75 µm dicke, transparente Folie hergestellt, die als Hauptbestandteil Polyethylenterephthalat, 0,2 Gew.-% Siliciumdioxid (Sylobloc<sup>®</sup>, Grace, Worms, Deutschland) als Antiblockmittel und 10 Gew.-% *MB1* (0,6 Gew.-% Hydrolysestabilisator) enthält.

30

Zwecks homogener Verteilung wird das Siliciumdioxid, das im Polyethylenterephthalat nicht löslich ist, beim Rohstoffhersteller in das Polyethylenterephthalat eingearbeitet.

5 Das Polyethylenterephthalat, aus dem die transparente Folie hergestellt wird, hat eine Standardviskosität SV (DCE) von 810, was einer intrinsischen Viskosität IV (DCE) von 0,658 dl/g entspricht.

10 60 Gew.-% des Polyethylenterephthalates, 30 Gew.-% Polyethylenterephthalat-Rezyklat und 10 Gew.-% MB1 werden bei Raumtemperatur aus separaten Dosierbehältern in einem Vakuumtrockner gefüllt, der von dem Einfüllzeitpunkt bis zum Ende der Verweilzeit ein Temperaturspektrum von 25 °C bis 130 °C durchläuft. Während der ca. 4-stündigen Verweilzeit wird das Rohstoffgemisch mit 61 Upm gerührt.

15 Das vorkristallisierte bzw. vorgetrocknete Rohstoffgemisch wird in dem nachgeschalteten, ebenfalls unter Vakuum stehenden Hopper bei 140 °C 4 Stunden nachgetrocknet. Anschließend wird mit dem beschriebenen Extrusionsverfahren die 75 µm Monofolie hergestellt.

#### 20 **Beispiel 2**

Analog Beispiel 1 wird eine 75 µm dicke Monofolie hergestellt. In Abänderung zu Beispiel 1 enthält die Folie 2 Gew.-% MB1 (0,12 Gew.-% Hydrolysestabilisator) und 10 Gew.-% MB2. Das Masterbatch wird zusammen mit den anderen Rohstoffkomponenten wie in Beispiel 1 beschrieben vorgetrocknet.

25

#### **Beispiel 3**

Analog Beispiel 1 wird eine 75 µm dicke Monofolie hergestellt, die 0,2 Gew.-% Siliciumdioxid (Sylobloc, Grace, Worms, Deutschland), 10 Gew.-% MB1 (0,6 Gew.-% phenolischer Hydrolysestabilisator) und 10 Gew.-% MB2 (2 Gew.-% Carbodiimid) enthält.

30

**Beispiel 4**

5 Nach der Koextrusionstechnologie wird eine 75 µm dicke mehrschichtige Polyethylenterephthalat-Folie mit der Schichtreihenfolge A-B-A hergestellt, wobei B die Kernschicht und A die Deckschichten repräsentieren. Die Kernschicht ist 71 µm dick und die beiden Deckschichten, die die Kernschicht überziehen, sind jeweils 2 µm dick.

Das für die Kernschicht B eingesetzte Polyethylenterephthalat ist identisch mit dem aus Beispiel 1, enthält aber kein Siliciumdioxid (Sylobloc). Die Kernschicht enthält 10 Gew.-% MB1 (0,6 Gew.-% Hydrolysestabilisator).

10 Das Polyethylenterephthalat der Deckschichten A ist identisch mit Polyethylenterephthalat aus Beispiel 1, d.h. der Deckschichtrohstoff ist mit 0,2 Gew.-% Sylobloc ausgerüstet. Die Deckschichten enthalten 10 Gew.-% MB1 (0,6 Gew.-% Hydrolysestabilisator).

15 Für die Kernschicht werden 60 Gew.-% Polyethylenterephthalat, 30 Gew.-% Polyethylenterephthalat-Rezyklat und 10 Gew.-% des Masterbatches MB1 entsprechend Beispiel 1 vorkristallisiert, vorgetrocknet und nachgetrocknet. Der Deckschichtrohstoff und das Masterbatch für die Deckschichten werden analog zur  
20 Kernschicht vorkristallisiert und getrocknet.

**Beispiel 5**

25 Beispiel 4 wird wiederholt. Anstelle MB1 wird nun in der Basisschicht B und den Deckschichten A 10 Gew.-% MB2 (2 Gew.-% Carbodiimid) zudosiert.

**Beispiel 6**

Beispiel 4 wird wiederholt. Im Unterschied zu Beispiel 4 enthält die Basisschicht B nun zusätzlich 10 Gew.-% MB2 (2 Gew.-% Carbodiimid).

30 Für die Kernschicht werden demnach 50 Gew.-% Polyethylenterephthalat, 30 Gew.-% Polyethylenterephthalat-Rezyklat 10 Gew.-% MB1 und 10 Gew.-% MB2 entsprechend

Beispiel 1 vorkristallisiert, vorgetrocknet und nachgetrocknet. Der Deckschichtrohstoff und das Masterbatch für die Deckschichten werden analog zur Kernschicht vorkristallisiert und getrocknet.

5 **Vergleichsbeispiel 1**

Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch wird auf die Zugabe eines Hydrolysestabilisators verzichtet. Die 75 µm dicke Monofolie enthält demnach neben PET lediglich 0,2 Gew.-% Siliciumdioxid (Sylobloc, Grace, Deutschland).

10 Das Eigenschaftsprofil der hergestellten Folien ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Mitsubishi Polyester Film GmbH

- 14 -

**Tabelle 1: Eigenschaftsprofil der hergestellten Folien**

		B1	B2	B3	B4	B5	B6	VB1	
Dicke	[ $\mu\text{m}$ ]	75	75	75	75	75	75	75	
Glanz	außen	155	165	165	185	170	175	150	
	innen	160	165	160	185	175	175	155	
Lichttransmission	[%]	89	89	90	91	91	91	89	
Trübung	[%]	14	13	14	2	2	3	13	
Gelbzahl (YID)		1,6	1,6	1,5	1,3	1,3	1,2	1,7	
E-Modul	längs	[N/mm <sup>2</sup> ] 4000	4100	4200	4100	4100	4000	4050	
	quer	[N/mm <sup>2</sup> ] 5600	5500	5600	5650	5500	5500	5600	
Reißfestigkeit	längs	[N/mm <sup>2</sup> ] 170	175	180	170	170	175	175	
	quer	[N/mm <sup>2</sup> ] 280	275	270	285	285	270	275	
Reißdehnung	längs	[%] 170	165	170	165	160	165	170	
	quer	[%] 90	100	100	95	90	95	95	
Hochtemperaturfestigkeit (130°C, 1000h)									
	- Reißfestigkeit	längs	[N/mm <sup>2</sup> ] 130	150	155	125	150	155	80
		quer	[N/mm <sup>2</sup> ] 200	210	215	200	205	210	150
Klimatest (1000 h, 85°C, 95% rel. Feuchte)									
	- Reißfestigkeit	längs	[N/mm <sup>2</sup> ] 105	120	125	105	125	130	0
		quer	[N/mm <sup>2</sup> ] 130	145	155	130	150	160	0

5 Patentansprüche

- 10
1. Transparente, biaxial orientierte ein- oder mehrschichtige Folie, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält und die mindestens eine Kombination von zwei verschiedenen Hydrolysestabilisatoren enthält.
  
  - 15 2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolysestabilisatoren ausgewählt werden aus einer oder mehreren der folgenden Verbindungsklassen: phenolische Stabilisatoren, Carbodiimide und Oxazoline.
  
  - 20 3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolysestabilisatoren in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 16,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht, in welcher sie vorhanden sind, eingesetzt werden.
  
  - 25 4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kombination der Hydrolysestabilisatoren eine Mischung aus phenolischen Stabilisatoren ist.
  
  5. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kombination der Hydrolysestabilisatoren eine Mischung aus phenolischen Stabilisatoren und Carbodiimiden ist.
  
  - 30 6. Folie nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die phenolischen Stabilisatoren in einer Konzentration von 0,1 bis 6,0 Gew.-% und die Carbodiimide in einer Konzentration von 0,2 bis 10 Gew.-% (jeweils bezogen auf das Gewicht der der Schicht, in welcher der Stabilisator vorhanden ist) eingesetzt werden.



7. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie mehrschichtig ist und aus einer Basisschicht B und mindestens einer Deckschicht A besteht.

5

8. Folie nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolysestabilisatoren in der Basisschicht und/oder der(den) Deckschichten enthalten sein können.

10 9. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der kristallisierbare Thermoplast ein Polyethylenterephthalat Homopolymer, Polyethylennaphthalat Homopolymer, Polyethylenterephthalat-Polyethylennaphthalat Copolymer oder ein Polyethylenterephthalat-Polyethylennaphthalat Compound ist.

15

10. Folie nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Basisschicht und die Deckschicht(en) die gleichen oder verschiedene kristallisierbare Thermoplasten enthalten, wobei diese ausgewählt sind aus: Polyethylenterephthalat Homopolymer, Polyethylennaphthalat Homopolymer, Polyethylenterephthalat-Polyethylennaphthalat Copolymer und Polyethylenterephthalat-Polyethylennaphthalat Compound.

20

11. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolysestabilisatoren bei der Folienherstellung als Masterbatch zugegeben wurde und das entsprechende Hydrolysestabilisatoren-Masterbatch vor der Zugabe vorgetrocknet (vorkristallisiert) wurde.

25

12. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Gesamtdicke von 1  $\mu\text{m}$  bis 350  $\mu\text{m}$  besitzt.

30

- 5
13. Transparente, biaxial orientierte ein- oder mehrschichtige Folie mit einer Gesamtdicke von 1  $\mu\text{m}$  bis 350  $\mu\text{m}$ , die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält und nach einer Klimabehandlung von 1000 Stunden bei 85°C und 95% relativer Luftfeuchte eine Reißfestigkeit von >100 N/15mm aufweist.
- 10
14. Verfahren zur Herstellung einer Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man aufgeschmolzenes, kristallisierbares, thermoplastisches Polymermaterial durch eine ein- oder mehrschichtige Schlitzdüse extrudiert und auf einer Kühlwalze abschreckt, anschließend in Längs- und Querrichtung oder in Quer- und Längsrichtung oder in Längs-, in Quer- und nochmals und Längsrichtung und/oder Querrichtung streckt, thermofixiert und aufwickelt, wobei im Fall der einschichtigen Folie das kristallisierbare, thermoplastische Polymermaterial mindestens eine Kombination von zwei verschiedenen Hydrolysestabilisatoren enthält und im Fall der mehrschichtigen Folie mindestens das einer Schicht zugeordnete thermoplastische Polymermaterial mindestens eine Kombination von zwei verschiedenen Hydrolysestabilisatoren enthält.
- 15
15. Verwendung einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 13 für flexible Leiter in der Automobilindustrie, für Flachkabel, für flexible, gedruckte Schaltungen, für Kondensatoren, für Innenraumverkleidungen, für Messebau und Messeartikel, als Displays, für Schilder, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, Kaschiermedium, für Gewächshäuser, Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen, im Bausektor, als Lichtwerbepprofile, Schattenmatten und in Elektroanwendungen.
- 20
- 25

5 Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine transparente, hydrolysebeständige, orientierte Folie aus einem Thermoplasten, deren Dicke bevorzugt im Bereich von 1  $\mu\text{m}$  bis 350  $\mu\text{m}$  liegt. Die Folie enthält mindestens eine Kombination von zwei verschiedenen Hydrolysestabilisatoren und zeichnet sich durch sehr gute optische und mechanische Eigenschaften sowie durch eine gute Verstreckbarkeit und eine wirtschaftliche Herstellung aus. Daneben zeigt die Folie eine hervorragende Hydrolysestabilität im Klimatest (1000 h bei 85°C und 95% relativer Feuchte). Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie und ihre Verwendung.